

1763

A. SIMONCINI - L. DEL PEZZO - G. DE SIMONE

I lipidi nelle bovine Packers

Determinazione del loro contenuto
nelle varie fasi di lavorazione

*Parte preliminare di uno studio proposto e finanziato dal U. S. Department
of Agriculture. Washington, D. C. (Legge U. S. 480).*

Estratto dal « Bollettino della Stazione Sperimentale
per l'Industria delle Pelli e delle Materie Concianti »

Le pelli bovine di provenienza U. S. A. rappresentano una notevole fonte di approvvigionamento di materiale grezzo; esse appartengono in prevalenza a razze bovine da carne e posseggono caratteristiche merceologiche che le distinguono dalle bovine nazionali.

L'utilizzazione in conceria di questa provenienza di grezzo richiede tuttavia, da parte del tecnico, accorgimenti particolari che dipendono principalmente dalla caratteristica struttura fibrosa determinata dall'elevato contenuto in sostanze grasse delle pelli.

Il bestiame allevato con un orientamento verso la produzione di carne ed alimentato con mangimi bilanciati, accumula nella pelle, lipidi in quantità eccessiva; quando il contenuto di essi supera un certo limite (1) crea problemi diversi che vanno dalla conservazione, ai particolari tecnici del processo di concia, ed influenzano notevolmente il prodotto finito.

Pelli grezze del tipo in esame presentano un contenuto in lipidi fino al 10% nel corio, mentre nel tessuto adiposo si è trovata una quantità di sostanze grasse che può arrivare fino al 60%.

L'eccesso di lipidi nelle pelli esercita un effetto negativo sulla loro conservazione (2) (3); i fenomeni di osmosi che determinano la penetrazione del cloruro sodico nello spessore delle pelli, possono essere ostacolati da un eccesso di sostanze grasse e si può giungere anche al danneggiamento delle pelli per autolisi.

Il grasso in eccesso, che si trova localizzato nel tessuto adiposo sottocutaneo, dovrebbe essere allontanato per la maggior parte, prima della salatura, onde evitare inconvenienti di conservazione. Durante il magazzinaggio delle pelli in pila, avviene — per eccesso di peso — una diffusione delle sostanze grasse dalla zona sottocutanea, fino all'interno del corio, con notevole arricchimento in lipidi nell'intessitura dermica. In tal caso i trigliceridi, contenuti

nel tessuto adiposo sottocutaneo, possono infatti fondersi e trasformarsi in acidi grassi, che vengono assorbiti dal corio.

Per ottenere cuoio finito con la dovuta fermezza, di colore uniforme e senza ombre di grasso affioranti in superficie, è necessario eliminare — durante la lavorazione — l'eccesso di lipidi presenti nelle pelli.

I lipidi sono costituiti generalmente da esteri di acidi grassi e da composti affini e sono caratterizzati da una buona solubilità nei solventi organici e dalla insolubilità in acqua.

Hoppenhoefer (4) (5), nel corso di ricerche sulla natura chimica del grasso estratto da pelli bovine, stabilì che nella zona epidermica il colesterolo rappresenta circa il 15% dei lipidi estraibili, i fosfolipidi il 20%, gli acidi grassi il 10% e le cere il 35%.

I lipidi estraibili dal corio sono costituiti invece principalmente da trigliceridi, ed è specificamente il loro contenuto, che aumenta per le pelli molto grasse, mentre proporzionalmente le frazioni di fosfolipidi e colesterolo restano praticamente costanti.

Il grasso subcutaneo invece è principalmente costituito da trigliceridi e le percentuali di fosfolipidi e colesterolo sono insignificanti.

In un recente studio sulla composizione dei lipidi delle pelli fresche di bue (6), viene notato che normalmente i lipidi contenuti nelle pelli si possono classificare in: idrocarburi, cere (esteri di acidi grassi, di alcoli alifatici o di steroli), gliceridi, steroli liberi, acidi grassi liberi e fosfolipidi, e viene studiata la distribuzione nei vari strati della pelle dei lipidi e dei loro costituenti.

Gli strati periferici, (fiore e carne), contengono la massima parte dei lipidi, mentre, allontanandosi da essi, si ha una diminuzione dei lipidi fino allo strato mediano che ne contiene la minima quantità. Il frazionamento dei lipidi estratti dalla pelle di bue fresca, ha mostrato che i grassi estratti sono composti dal 0,8% di idrocarburi, 11,5% di cere, 53,3% di gliceridi, 3,9% di steroli, 9,6% di acidi grassi e 20,9% di fosfolipidi; inoltre la cromatografia gas-liquido, ha consentito la separazione totale degli acidi grassi ottenuti dai lipidi estratti dai vari strati della pelle bovina.

Nelle pelli bovine il contenuto medio di lipidi può variare dall'1% sino al 30% e la distribuzione di essi nella pelle può essere evidenziata a mezzo di tecniche istologiche usando coloranti solubili nei grassi. Il maggior contenuto di sostanze grasse si riscontra intorno alle ghiandole sebacee, ai follicoli dei peli ed alle cellule nucleate dello strato epidermico; nel corio vi è invece una distribuzione sotto forma di cellule grasse, che sono simili a quelle presenti nel tessuto adiposo, cellule che sono interposte fra le fibre del collagene.

Quando si pone il problema dell'estrazione totale dei lipidi da un campione, per determinare gravimetricamente la quantità, si rileva che non

tutti i solventi o loro miscele danno gli stessi risultati e quindi è necessaria una scelta appropriata.

In genere può affermarsi che i solventi a basso punto di ebollizione, come etere di petrolio, pentano, esano, sono i più efficaci, perchè in tali solventi non polari, vanno in soluzione prevalentemente i soli gliceridi.

Altro fattore determinante è la « bagnabilità » della sostanza da estrarre da parte del solvente. Le sostanze organiche ad esempio sono difficilmente bagnate dall'etere di petrolio e dal pentano. E' necessario in tal caso, l'impiego di solventi polari o anche si può procedere alla degradazione parziale o totale del materiale non grasso.

Si è trovato che un'estrazione completa dei lipidi è possibile utilizzando etere etilico, cloroformio, alcool etilico, metilico e loro miscele.

Va anche tenuto conto che i trigliceridi saturi e con elevato punto di fusione, vanno difficilmente in soluzione in etere di petrolio.

L'estrazione completa dei « grassi », senza modificarne le caratteristiche, da tessuti ed organi animali, si presenta ancor più difficile e impegnativa.

L'estrazione con miscela alcool metilico-cloroformio, offre la possibilità di avere una frazione di lipidi contenente monogliceridi, digliceridi e trigliceridi, fosfolipidi, steroli ed esteri-steroli, ed altresì è possibile eseguire una successiva completa analisi quantitativa (7).

Per quanto riguarda specificamente i lipidi delle pelli bovine, Mc. Laughlin e Theis (8) eseguirono l'estrazione su pelli tagliate in strati orizzontali, utilizzando una miscela solvente a base di acetone, alcool etilico ed etere di petrolio. Essi stabilirono inoltre che, un'aggiunta di acido acetico alla miscela di solventi, aumentava sensibilmente la quantità dei grassi estratti, probabilmente a causa di un allentamento della struttura fibrosa, dovuto a parziale idrolisi acida.

Una modifica fu apportata successivamente da Simoncini (9) estraendo le sostanze grasse da pelli bovine di macello con miscela di alcool etilico assoluto ed acetone, con l'aggiunta del 5% di acido acetico glaciale.

Koppenhoefer e Highberger avevano descritto nel 1934, un metodo basato sul sistema suggerito da Bloor (4) (5) (10) (11), per l'estrazione e frazionamento dei lipidi delle pelli bovine. Il metodo consisteva nell'estrazione con alcool bollente di materiale disidratato con alcool. Secondo questa tecnica Koppenhoefer eseguì ricerche dettagliatissime sulla distribuzione quantitativa dei lipidi nelle pelli fresche di bue, e stabilì che con il suo metodo era possibile estrarre il 98% dei lipidi totali. Le divergenze tra i suoi risultati e quelli di Mc. Laughlin (8) si riferivano alle aggiunte di acido acetico e quindi alla liberazione per idrolisi parziale della pelle, dei lipidi tratti meccanicamente.

Secondo questo autore è evidente che i lipidi fermamente legati — se ne

esistono — devono essere in quantità molto piccola, e che in ogni caso i complessi, eventualmente formati, sono facilmente dissociabili; notevole influenza ha invece, secondo l'autore, lo stato fisico del campione da estrarre.

Una tecnica del tutto diversa da quella dell'estrazione diretta con solvente è quella eseguita da R. M. Lollar (12), nel corso di uno studio relativo alla determinazione della idrossiprolina su pelli bovine.

La pelle viene completamente idrolizzata con acido solforico ed i lipidi vengono separati dall'idrolizzato, dibattendolo con cloroformio e determinandone gravimetricamente la quantità.

Queste premesse, insieme ad un dettagliato studio della bibliografia sull'argomento, ci hanno mostrato le difficoltà che si riscontrano, nella determinazione del contenuto di lipidi nelle pelli ed hanno consigliato di effettuare una serie di esperimenti preliminari, seguendo diverse tecniche di estrazione.

Lo scopo è stato quello di ricercare un metodo di dosaggio delle sostanze grasse totali, che potesse fornire valori attendibili, non solo sulle pelli grezze, ma anche su pelli in vari stadi di lavorazione. In tal modo si potevano seguire le variazioni del contenuto di sostanze grasse, al progredire del processo di lavorazione, sino al cuoio finito.

PARTE SPERIMENTALE (I).

Le prove di estrazione delle sostanze grasse sono state effettuate sui seguenti campioni di pelli:

- I) Pelle grezza tal quale.
- II) Pelle dopo rinverdirimento e scarnatura in pelo.
- III) Pelle in trippa pronta per la concia.
- IV) Cuoio finito conciato al vegetale.

Le condizioni nelle quali sono state eseguite le prove di estrazione delle sostanze grasse, sono state diversamente variate a seconda del tipo di prova da effettuare. È stato necessario pertanto, nel corso delle prove, operare su tutti i campioni, ad eccezione del campione di cuoio finito, in diverso stato di condizionatura e di suddivisione e cioè: campioni tal quali, nelle stesse condizioni del prelievo, campioni diversamente essiccati e disidratati, campioni lavati al fine di eliminare le sostanze inorganiche solubili e campioni ridotti in polvere mediante molitura.

Il lavaggio dei campioni, ad eccezione del cuoio finito, si è reso necessario, in tutti quei casi in cui il solvente usato poteva solubilizzare direttamente o indirettamente i sali presenti nel campione.

Per l'estrazione delle sostanze grasse si sono adoperati solventi diversi e loro miscele già in parte sperimentati da altri Autori. Essi sono:

- 1) Miscela alcool etilico-acetone (1:1).
- 2) Miscela alcool etilico-acetone (1:1) con aggiunta del 5% di acido acetico glaciale.
- 3) Alcool etilico assoluto.
- 4) Cloroformio.
- 5) Miscela alcool metilico-cloroformio (1:1).

L'estrazione è stata effettuata su campioni:

- A) Senza lavaggio e senza essiccazione.
- B) Con lavaggio e senza essiccazione.
- C) Con lavaggio ed essiccazione.
- D) Senza lavaggio e con essiccazione.

Nel caso dell'estrazione con cloroformio, sono state inoltre effettuate prove di estrazione, su campioni di pelle, dopo idrolisi acida.

Per il campione di cuoio finito è stato stabilito, con prove preliminari, che l'estrazione completa delle sostanze grasse, poteva essere effettuata con cloroformio in Soxhlet, su cuoio previamente macinato al mulino di Wiley (13).

Nel caso invece di campioni di pelle allo stato grezzo e durante il processo di riviera, sono state seguite nelle prove, le modalità sopra esposte.

I campioni di pelle, sottoposti alle prove di estrazione, sono stati prelevati, da n. 20 pelli tranciando pezzi di pelle, sempre dalla medesima parte del groppone; ogni campione è stato suddiviso in piccoli pezzi del peso di gr. 0,25 circa, e dopo aver reso omogeneo il campione per mescolamento, sono state prelevate aliquote di gr. 20 ognuna, da sottoporre alle prove di estrazione.

1. Estrazione delle sostanze grasse con miscela di alcool etilico ed acetone (1:1).

Il campione sottoposto ad estrazione in Soxhlet, dopo condizionamento secondo A, B, C, D, fornisce risultati discordanti.

Ciò avviene perchè i campioni non lavati contengono una certa quantità di cloruro sodico, specialmente il campione di pelle grezza. L'eliminazione con lavaggio dei sali solubili, conduce ad un aumento dell'estratto grasso, sebbene si abbiano anche leggere perdite di grasso nel lavaggio. Il

sistema più idoneo ad estrarre la massima quantità di grassi, sembra essere quello dell'estrazione su campione lavato e non essiccato (B). Si è notato infatti che l'estrazione totale dei grassi senza preventivo lavaggio del campione, non è possibile, data la presenza di sostanze minerali nell'estratto grasso.

Utilizzando campioni ottenuti dopo essiccamento in stufa a vuoto (80°C. e 5 mm. di mercurio) non si può dire che migliori l'estrazione dei grassi ed anche in questo caso si hanno sostanze minerali nell'estratto. I risultati ottenuti estraendo i campioni lavati e non essiccati, che rappresentano i valori più elevati fra quelli trovati, sono i seguenti: pelle grezza 10,15%, pelle scarnata 2,85%, pelle in trippa 1,43%.

TABELLA I

*Estrazione grassi da campioni medi pelli Packers
con alcool etilico: acetone (1:1).*

CAMPIONE PELLE	Grezza	Scarnata	Depilata
<i>Umidità iniziale media</i>	35%	54%	67%
A) Campione non lavato e non essiccato Sostanze estratte: Ceneri dell'estratto (rif. a pelle): Sostanze grasse (per differenza):	9.10% 1.30% 7.80%	2.30% 0.50% 1.80%	1.30% 0.30% 1.00%
B) Campione lavato e non essiccato Sostanze estratte: Ceneri dell'estratto (rif. a pelle): Sostanze grasse (per differenza):	10.18% 0.03% 10.15%	2.87% 0.02% 2.85%	1.47% 0.04% 1.43%
C) Campione lavato ed essiccato Sostanze estratte: Ceneri dell'estratto (rif. a pelle): Sostanze grasse (per differenza):	8.60% 0.04% 8.56%	1.75% 0.04% 1.71%	1.19% 0.04% 1.15%
D) Campione non lavato ed essiccato Sostanze estratte: Ceneri dell'estratto (rif. a pelle): Sostanze grasse (per differenza):	8.80% 1.20% 7.60%	2.15% 0.45% 1.70%	1.20% 0.25% 0.95%

2. Estrazione delle sostanze grasse con miscela alcool etilico-acetone (1:1) con aggiunta del 5% di acido acetico.

Anche in questo caso non si hanno risultati concordanti, operando la estrazione sui campioni preparati e condizionati secondo A, B, C, D. Nel caso di estrazione su campioni non lavati, gioca la presenza di sali nello estratto grasso; l'eliminazione con lavaggio, dei sali solubili, pur portando ad una perdita di sostanze grasse, migliora i risultati (nel lavabile si nota in media il 0,25% di sostanze grasse).

Le massime quantità di grassi (rispettivamente 9,41%, 2,68% e 1,84% per pelle tal quale, scarnata, ed in trippa), si ottengono sui campioni lavati, estratti allo stato umido, analogamente a quanto avviene nel caso della miscela di solventi usata precedentemente.

L'estrazione dopo essiccazione sotto vuoto, dei campioni lavati e non lavati, non fornisce, come nel caso precedente, valori più elevati dell'estratto grasso.

TABELLA II

Estrazione grassi da campioni medi pelli Packers con alcool etilico: acetone (1:1) + 5% acido acetico glaciale.

CAMPIONE PELLE	Grezza	Scarnata	Depilata
A) Campione non lavato e non essiccato			
Sostanze estratte :	8.50%	2.60%	2.00%
Ceneri dell'estratto (rif. a pelle) :	1.70%	0.60%	0.30%
Sostanze grasse (per differenza) :	6.80%	2.00%	1.70%
A) Campione lavato e non essiccato			
Sostanze estratte :	9.46%	2.72%	1.91%
Ceneri dell'estratto (rif. a pelle) :	0.05%	0.04%	0.07%
Sostanze grasse (per differenza) :	9.41%	2.68%	1.84%
C) Campione lavato ed essiccato			
Sostanze estratte :	8.05%	1.98%	1.40%
Ceneri dell'estratto (rif. a pelle) :	0.06%	0.04%	0.06%
Sostanze grasse (per differenza) :	7.99%	1.94%	1.34%
D) Campione non lavato ed essiccato			
Sostanze estratte :	8.30%	2.55%	2.12%
Ceneri dell'estratto (rif. a pelle) :	1.28%	0.70%	0.35%
Sostanze grasse (per differenza) :	7.02%	1.85%	1.77%

3. Estrazione delle sostanze grasse con alcool etilico assoluto.

L'estrazione con alcool etilico, sui campioni non lavati e non essiccati, dimostra chiaramente che i sali solubili vengono trascinati nell'estratto, per cui anche in questo caso è necessario il lavaggio preventivo dei sali; anche qui l'essiccazione sotto vuoto non migliora il valore delle sostanze estraibili, ma è stato trovato utile, una preventiva disidratazione dopo lavaggio, con alcool assoluto, prima dell'estrazione con alcool bollente. Le porzioni di alcool usate per la disidratazione, vengono successivamente aggiunte allo estratto finale prima della pesata. Il valore massimo ottenuto per le sostanze estraibili, nel caso di pelle tal quale, è comunque inferiore a quello ottenuto nel caso delle miscele solventi 1 e 2, e cioè 8,52%; ciò si spiega con una parziale insolubilità nell'alcool di alcuni componenti delle sostanze grasse presenti nella pelle tal quale, mentre per pelle scarnata e pelle depilata si ottengono rispettivamente i valori di 2,74% e 1,64%.

TABELLA III

Estrazione grassi da campioni medi pelli Packers con alcool etilico assoluto bollente.

CAMPIONE PELLE	Grezza	Scarnata	Depilata
<i>Umidità iniziale media</i>	35%	54%	67%
A) Campione non lavato e non essiccato			
Sostanze estratte :	8.80%	3.40%	1.83%
Ceneri dell'estratto (rif. a pelle) :	1.75%	0.65%	0.40%
Sostanze grasse (per differenza) :	7.15%	2.85%	1.43%
B) Campione lavato e non essiccato (disidratato preventivamente con alcool)			
Sostanze estratte :	8.57%	2.77%	1.68%
Ceneri dell'estratto (rif. a pelle) :	0.05%	0.03%	0.04%
Sostanze grasse (per differenza) :	8.52%	2.74%	1.64%
C) Campione lavato ed essiccato			
Sostanze estratte :	8.36%	3.04%	1.49%
Ceneri dell'estratto (rif. a pelle) :	0.06%	0.04%	0.04%
Sostanze grasse (per differenza) :	8.30	3.00	1.45%
D) Campione non lavato ed essiccato			
Sostanze estratte :	8.72%	3.32%	1.70%
Ceneri dell'estratto (rif. a pelle) :	1.54%	0.52%	0.35%
Sostanze grasse (per differenza) :	7.18%	2.80	1.35%

4. Estrazione delle sostanze grasse con cloroformio.

Il IV° solvente preso in esame è stato il cloroformio che tra, quelli adoperati, è l'unico che non è solvente nei riguardi dell'acqua. Nell'estrazione, infatti, non si ha trascinarsi di sali solubili in acqua, purchè si operi allo stato secco. In questo caso si è escluso il lavaggio dei sali solubili per i bassi valori ottenuti dopo lavaggio, e da prove preventive, si è rilevato che, è necessaria l'essiccazione sotto vuoto prima dell'estrazione. La massima quantità di sostanze grasse, 10,93%, si ottiene estraendo il campione di pelle tal quale con cloroformio dopo essiccazione sotto vuoto; per le pelli scarnate si ottiene il 2,96% di sostanze grasse, mentre per pelli depilate la quantità di grassi estratti con cloroformio, è pari al 0,81%, cioè comparativamente inferiore a quella ottenuta con gli altri solventi. Si è ripetuta pertanto l'estrazione con cloroformio dopo macinazione al mulino di Wiley. In questo caso è stata riscontrata una seconda aliquota di grassi che, aggiunta a quella della prima estrazione, permette di raggiungere il valore massimo per i grassi estratti in questa fase (1,92%).

TABELLA IV

Estrazione grassi da campioni medi pelli Packers con cloroformio.

CAMPIONE PELLE	Grezza	Scarnata	Depilata
<i>Umidità iniziale media</i>	35%	54%	67%
A) Campione non lavato e non essiccato			
Sostanze estratte :	7.50%	2.12%	0.80%
Ceneri dell'estratto (rif. a pelle) :	0.10%	0.04%	0.02%
Sostanze grasse (per differenza) :	7.40%	2.08%	0.78%
B) Campione lavato e non essiccato			
Sostanze estratte :	7.30%	2.00%	0.75%
Ceneri dell'estratto (rif. a pelle) :	0.05%	0.03%	0.02%
Sostanze grasse (per differenza) :	7.25%	1.97%	0.73%
C) Campione lavato ed essiccato			
Sostanze estratte :	8.05%	2.28%	0.81%
Ceneri dell'estratto (rif. a pelle) :	0.06%	0.03%	0.02%
Sostanze grasse (per differenza) :	7.99%	2.25%	0.79%
D) Campione non lavato ed essiccato			
Sostanze estratte (1° estrazione) :	11.02%	2.99%	0.82%
Sostanze estratte (2° estrazione dopo molitura) :	0.00%	0.00%	1.11%
Ceneri dell'estratto (rif. a pelle) :	0.09%	0.03%	0.01%
Sostanze grasse (per differenza) :	10.93%	2.96%	1.92%

A proposito della molitura al Wiley, dei campioni essiccati da sottoporre all'estrazione, sono state eseguite prove, macinando direttamente i campioni di pelli tal quale e scarnate in pelo. Si è trovato che per questi campioni la macinazione non è nè necessaria, nè conveniente, per l'aderenza del campione grasso ai coltelli del mulino di Wiley, inoltre la molitura non porta ad un miglioramento dell'estrazione, anche ove la macinazione venga eseguita dopo una prima estrazione, riestraendo poi con cloroformio.

4 bis. *Estrazione delle sostanze grasse con cloroformio dopo idrolisi acida del campione.*

Il metodo di estrazione con cloroformio, dopo idrolisi acida delle pelli, può essere applicato su campioni di pelle senza preventivo lavaggio e senza essiccazione. Esso è però più complesso perchè richiede alcune manipolazioni chimiche, prima della separazione con solvente del grasso. Occorre infatti sottoporre il campione di pelle ad idrolisi, con acido solforico 3:2 a 60°C. fino a completa solubilizzazione (7-8 ore); si estraggono quindi i grassi, dibattendo l'idrolizzato con cloroformio in imbuto separatore. La frazione cloroformica, viene portata a secco e pesata.

I risultati ottenuti rispettivamente per i tre stadi di lavorazione sono 11,21% - 2,87% e 2,03%, valori superiori a quelli ottenuti con gli altri solventi, e quasi simili ai valori ottenuti con cloroformio senza idrolisi.

Con l'idrolisi si ha però, oltre alla disgregazione della fibra collagenica, anche un inizio di carbonizzazione e certamente una modificazione delle sostanze grasse contenute nelle pelli; ciò si rileva anche dall'aspetto fisico del grasso estratto, che si presenta liquido e colorato in bruno per presenza di particelle carboniose; negli altri casi, invece, il grasso estratto si presenta giallognolo e di aspetto concreto. Nel grasso estratto, si è determinata la sostanza dermica, rilevandone quantità ponderabili.

TABELLA IV bis

Estrazione grassi da campioni medi pelli Packers con cloroformio dopo idrolisi con acido solforico.

CAMPIONE PELLE	Grezza	Scarnata	Depilata
<i>Umidità iniziale media</i>	35%	54%	67%
Sostanze estratte :	11.55%	2.96%	2.08%
Ceneri dell'estratto (rif. a pelle) :	0.02%	0.01%	0.00%
Sostanza dermica dell'estratto (rif. a pelle) :	0.32%	0.08%	0.05%
Sostanze grasse (per differenza) :	11.21%	2.87%	2.03%

5. Estrazione delle sostanze grasse con alcool metilico-cloroformio (1:1).

Come ultima prova è stata effettuata l'estrazione con miscela di alcool metilico e cloroformio.

Si è sperimentata l'estrazione direttamente sui campioni in esame, sui campioni essiccati sotto vuoto e sui campioni essiccati e macinati al mulino di Wiley.

I risultati migliori si ottengono su campioni essiccati sotto vuoto.

Nel primo caso si ha presenza di sostanze minerali nell'estratto e nel terzo caso la molitura non migliora i risultati, ad eccezione dei campioni di pelle in trippa. I risultati ottenuti sui campioni essiccati sotto vuoto sono i seguenti: pelle tal quale 10,89% di sostanze grasse — pelle scarnata 2,75% — pelle depilata 1,75%.

TABELLA V

Estrazione grassi da campioni medi pelli Packers con alcool metilico - cloroformio (1:1).

CAMPIONE PELLE	Grezza	Scarnata	Depilata
<i>Umidità iniziale media</i>	35%	54%	67%
A) Campione non lavato e non essiccato Sostanze estratte : Ceneri dell'estratto (rif. a pelle) : Sostanze grasse (per differenza) :	12.74% 1.96% 10.78%	4.19% 1.51% 2.68%	1.71% 0.15% 1.56%
B) Campione non lavato ed essiccato Sostanze estratte : Ceneri dell'estratto (rif. a pelle) : Sostanze grasse (per differenza) :	11.07% 0.18% 10.89%	2.79% 0.04% 2.75%	1.77% 0.02% 1.75%
C) Campione non lavato, essiccato e preventivamente molito Sostanze estratte : Ceneri dell'estratto (rif. a pelle) : Sostanze grasse (per differenza) :	11.02% 0.15% 10.87%	2.55% 0.05% 2.50%	1.83% 0.02% 1.81%

Dall'esame d'insieme dei risultati ottenuti nell'estrazione con diversi solventi, ed utilizzando diverse tecniche di estrazione, risulta evidente che

i metodi più rapidi, semplici e riproducibili e che consentono contemporaneamente l'estrazione delle massime quantità di lipidi sono:

- I. Estrazione delle sostanze grasse con cloroformio, su campioni non lavati ed essiccati sotto vuoto.
- II. Estrazione delle sostanze grasse con cloroformio, dopo idrolisi acida.

Dei due metodi menzionati, quello che permette di estrarre i lipidi, contenuti nelle pelli, senza profonde alterazioni degli stessi, è certamente il I. metodo. Dopo l'idrolisi acida, infatti, si estraggono con cloroformio non i lipidi originari, contenuti nella pelle, ma certamente lipidi derivati, o comunque che hanno subito un'alterazione della loro struttura, per effetto dello acido a caldo.

Devesi notare che nell'estrazione al Soxhlet con cloroformio, dai soli campioni di pelle in trippa, non si estrae tutto il grasso presente; la macinazione al mulino di Wiley, prima dell'estrazione, consente però di superare questa difficoltà.

Si ottengono in tal modo valori reali del grasso presente nelle pelli, anche nel caso di campioni di pelle in trippa, e si ha il vantaggio di usare uno stesso solvente, per tutti gli stadi di lavorazione scelti per le prove.

In conclusione, questa prima parte delle prove sperimentali, ha consentito di adottare per il dosaggio dei grassi il seguente metodo:

Per pelli grezze e pelli scarnate in pelo, estrazione al Soxhlet con cloroformio, dopo essiccazione dei campioni sotto vuoto ad 80°C.

Per pelli in trippa, occorre una molitura al Wiley prima dell'estrazione con cloroformio. Per il cuoio finito, è sufficiente la molitura del cuoio tale quale e l'estrazione con cloroformio.

PARTE SPERIMENTALE (II).

In questa seconda parte delle esperienze, sono state eseguite analisi complete di campioni prelevati da una partita di 27 gropponi Packers (min. Kg. 10,400 max. Kg. 16): allo stato grezzo, durante la lavorazione e allo stato di cuoio al vegetale finito. I 27 gropponi sono stati suddivisi in 9 lotti di 3 gropponi l'uno.

Data la presenza notevole, su grezzo, di sostanze grasse, sono state modificate varie operazioni in rinverdimento, riviera e concia, secondo esperienze pratiche che saranno oggetto di future comunicazioni.

Le analisi, sono state eseguite su campioni prelevati da ognuno dei gropponi di ogni singolo lotto, in zone egualmente dislocate, e precisamente in

tre punti equidistanti dal filo-schiena e tre punti equidistanti, a metà tra filo schiena e linea del fianco, in maniera da ottenere un campione medio, per ogni lotto di 3 gropponi, dal quale dopo omogeneizzazione si sono prelevate le aliquote necessarie alle varie determinazioni, eseguite tutte in doppio.

Per le pelli grezze tal quali, per le pelli scarnate in pelo, per le pelli allo stato di trippa, sono state eseguite determinazioni di umidità, ceneri, cloruro sodico, sostanze grasse e sostanza dermica. Per i campioni in pelo si è effettuata anche la determinazione del pelo. Per il cuoio suola, ottenuto dai 27 gropponi, mediante concia al vegetale in impianto pilota, sono state eseguite, dopo rifinitura completa, analisi secondo le prescrizioni ed i metodi in uso presso la Stazione Sperimentale. Anche la determinazione delle sostanze grasse, sul cuoio finito, è stata effettuata mediante estrazione con cloroformio su cuoio molito al mulino di Wiley.

In base alle conclusioni della prima parte sperimentale, dopo approfondito esame della bibliografia relativa alle analisi delle pelli e dei cuoi e dopo l'esecuzione di un numero notevole di prove, si è concluso che i metodi di analisi che possono suggerirsi per le diverse determinazioni sono:

Per l'umidità: Essiccazione in stufa sotto vuoto a temperature crescenti da 20°C. ad 80°C. fino a peso costante.

Per le ceneri: Combustione dei campioni dopo essiccazione e calcinazione a bassa temperatura, 450°C. per 2 ore, indi liscivazione delle ceneri, per eliminare i sali solubili in acqua e calcinazione successiva fino a 600°C.

Per il cloruro sodico: Determinazione secondo Volhard nel lisciviato delle ceneri.

Per la sostanza dermica: Determinazione secondo Kieldahl dopo eliminazione del pelo con calcinaio standard al solfuro e digestione con acido solforico a caldo di un'aliquota dei campioni.

Per il pelo: Lavaggio e rasatura di pezzi di pelle di circa 50 gr., lavaggio, essiccazione e pesata del pelo ottenuto.

I risultati esposti nella tabella VI°, permettono dunque di avere un quadro completo dei valori analitici medi di 27 pelli bovine Packers allo stato grezzo, durante 2 stadi intermedi di lavorazione ed allo stato di cuoio conciato al vegetale.

Appare subito evidente la grande oscillazione del contenuto di sostanze grasse da lotto a lotto. Sul grezzo si nota un valore minimo del 6,07% e un valore massimo del 13,99%; su pelli dopo scarnatura in pelo, si osserva una notevole diminuzione del contenuto in lipidi ed i rispettivi valori minimo e massimo diventano 0,84% e 4,42%; le pelli dopo riviera, hanno un contenuto minimo di sostanze grasse del 0,42% e massimo del 3,04%; infine sul conciato il contenuto di grassi oscilla tra i valori di 0,50% e 4,64%.

TABELLA VII

Contenuto in sostanze grasse riferite a secco di n. 9 lotti comprendenti n. 27 gropponi in quattro stadi di lavorazione

LOTTO N.°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Min.	Mass.	Media	Grasso residuo
Grezzo . . .	21.19%	20.67%	15.01%	17.61%	9.69%	11.15%	12.90%	11.06%	12.89%	9.69%	21.19%	14.68%	100.00%
Scarnato . . .	9.64%	4.99%	7.10%	7.46%	4.19%	1.94%	7.39%	6.32%	6.61%	1.94%	9.64%	6.18%	42.10%
Trippa . . .	8.72%	3.70%	1.33%	3.08%	4.69%	2.12%	5.63%	5.48%	5.83%	1.33%	8.72%	4.51%	30.72%
Conciato . . .	5.34%	2.37%	0.58%	0.90%	2.46%	0.60%	2.62%	2.31%	2.79%	0.58%	5.34%	2.22%	15.12%

Un confronto rigoroso tra i diversi valori ottenuti è possibile però farlo solo dopo aver riportato a secco col calcolo, i dati analitici. Nella tabella VII^c nelle ultime quattro colonne vengono anche riportati rispettivamente i valori minimi, massimi e medi oltre all'ammontare medio percentuale del grasso residuo.

Perdita percentuale di grasso nelle operazioni di concia.

In rinverdimento a scarnatura:

$$(14,68 - 6,18) 100 : 14,68 = \dots\dots\dots 57,90\%$$

In calcaio e depilazione:

$$(6,18 - 4,51) 100 : 14,68 = \dots\dots\dots 11,38\%$$

In decalcinazione e concia:

$$(4,51 - 2,22) 100 : 14,68 = \dots\dots\dots \underline{15,60\%}$$

$$\text{Perdita totale} = \dots\dots\dots 84,88\%$$

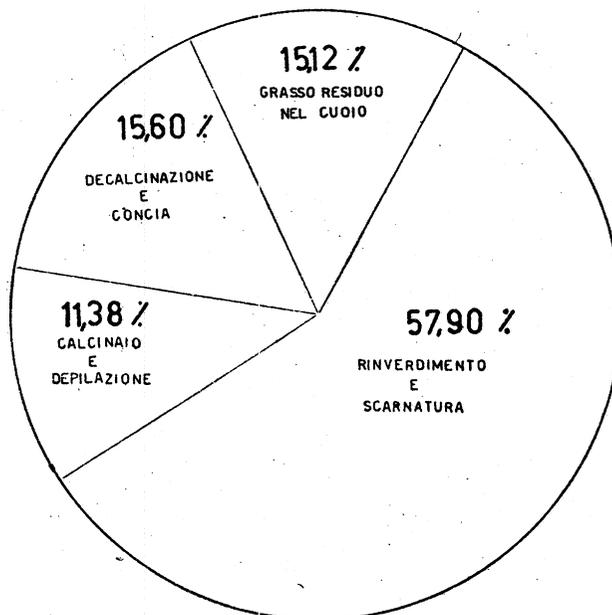
$$\text{Grasso residuo su finito} = \dots\dots\dots \underline{15,12\%}$$

$$\underline{\underline{100,00\%}}$$

Dall'esame della tabella VII^a e dai valori trovati per la perdita percentuale di grasso nelle varie operazioni di concia, si nota che successivamente alle operazioni meccaniche di scarnatura in pelo, dopo rinverdimento, nelle pelli si ha ancora la presenza del 42,10% di sostanze grasse, rispetto al contenuto iniziale di grasso, con una perdita percentuale di grasso del 57,90%. Con il calcaio e la depilazione si elimina ancora l'11,38% di grasso. Infine le operazioni di purga e decalcinazione, unitamente al vero e proprio processo di concia al vegetale, riducono ulteriormente il contenuto di sostanze grasse, eliminandosi con queste operazioni finali ancora il 15,60% del grasso. Il grasso residuo nel cuoio finito, risulta del 2,22%, riferito al cuoio secco, ed è pari al 15,12% del grasso contenuto inizialmente nelle pelli grezze.

La perdita percentuale di grasso nelle varie operazioni di concia è stata rappresentata schematicamente nella figura.

PERDITA % DI GRASSO NELLE OPERAZIONI DI CONCIA



CONCLUSIONI

Considerando i valori delle sostanze grasse, riferiti a secco, ottenuti per i campioni esaminati, e le variazioni di essi, al progredire del processo di concia, notiamo alcuni fatti interessanti, che ci consentono le seguenti considerazioni:

Alcuni dei campioni, e precisamente quelli ottenuti dai lotti n. 5, 7, 8 e 9, contengono a fine concia quantità di grasso residuo, maggiore dei campioni n. 3 e 4, pur contenendo questi ultimi, allo stato grezzo, quantità maggiori di grasso, rispetto ai campioni precedenti. Ciò può essere spiegato, dalla dislocazione del grasso sulle pelli; infatti sulle pelli relative ai campioni n. 3 e 4, le sostanze grasse, sono state riscontrate localizzate per la maggior parte, superficialmente, e vengono allontanate durante le operazioni meccaniche di scarnatura in pelo ed in riviera. Nelle pelli dalle quali si ottennero i campioni n. 5 - 7 - 8 e 9 invece le sostanze grasse, sono in buona parte distribuite nell'interno del corio, e quindi più difficili da eliminare. Rimane perciò nel cuoio finito, una quantità residua di grasso maggiore.

I campioni n. 1 e 2, che sono tra quelli con una quantità massima, di sostanze grasse su grezzo (20-21%), pur presentando una notevole diminuzione dei grassi, presentano a fine concia ancora un notevole contenuto di essi. Il campione n. 1, contiene infatti ancora il 5,34% di sostanze grasse sul finito.

Sulla base di queste considerazioni e dei risultati acquisiti è possibile rilevare come, la perdita più notevole di sostanze grasse (in media 57,90%), in generale avvenga durante le operazioni di scarnatura in pelo, dopo rinverdimento (si tratta in questo caso di grasso superficiale e comunque facilmente asportabile). Depilazione e calcinaio sottraggono ancora un'aliquota di grasso, pari all'11,38%, e qui si tratta di saponificazione del grasso, sia superficiale, che contenuto nel corio. Infine, la decalcinazione con successiva purga, e la concia, riducono ancora del 15,60% il grasso contenuto nelle pelli.

Sarà perciò interessante nel corso degli esperimenti ulteriori, agire con opportune modifiche del processo e delle operazioni chimiche e meccaniche, e rilevare le variazioni del contenuto di grassi, partendo dai risultati acquisiti nel presente studio preliminare.

R I A S S U N T O

L'elevato contenuto di sostanze grasse delle pelli Packers provoca spesso inconvenienti sia nei processi di concia che sul cuoio finito.

Per poter seguire in quale misura il contenuto di sostanze grasse varia nel corso della lavorazione è stato ricercato sperimentalmente un metodo attendibile di estrazione per determinare il contenuto medio di sostanze grasse in tale tipo di pelli. Sono stati utilizzati i seguenti solventi o loro miscugli: alcool etilico, acetone, alcool metilico, cloroformio.

L'estrazione è stata effettuata su campioni lavati, lavati ed essiccati, non lavati e non essiccati. Il cloroformio è risultato il solvente più adatto in quanto, in determinate condizioni, estrae la massima quantità di grasso. Si è accertata la perdita percentuale di sostanze grasse — riferita al contenuto iniziale di grasso — nelle operazioni di rinverdimento e scarnatura (57,90%) di calcinazione e depilazione (11,38%) e di decalcinazione e concia (15,60%).

I risultati del presente studio consentiranno di agire con opportune modifiche sulle varie operazioni chimiche e meccaniche del processo di concia ovviando così, per quanto possibile, agli inconvenienti che si riscontrano nella lavorazione delle pelli bovine Packers.

S U M M A R Y

The high fat content of Packer hides often gives rise to drawbacks either in tanning processes or on finished leather.

In order to assess to what extent the fatty substance content changes during the various tanning stages, a suitable extraction method for the determination of the average fat content in this type of leather has been experimentally studied. The following solvents or mixtures of the same have been used: ethyl alcohol, acetone, methyl alcohol, chloroform. The extraction has been carried out on washed, washed and dried, or unwashed and undried samples. Chloroform has proved to be the most suitable solvent since, under certain conditions, it dissolves maximum amounts of fat. The percent loss of fatty substance — as related to the initial fat content — occurring in the following operations, has been ascertained: bating and fleshing (57.90%), liming and unhairing (11.38%) deliming and tannage (15.60%).

The results obtained will allow to adequately modify the various chemical and mechanical operations of the tanning process, so to prevent, as far as possible, the drawbacks experienced with Packer hides.

R E S U M E

La quantité élevée de matières grasses contenue dans les peaux Packers provoque souvent des inconvénients soit dans le procès de tannage, soit sur le cuir fini. Au but de suivre la mesure de la variation du contenu en matières grasses au cour du tannage, on a étudiée expérimentalement une méthode d'extraction appropriée pour déterminer la quantité de matières grasses dans ce type de peaux. On a utilisé les solvants suivants ou leurs mélanges : alcool éthylique, acétone, alcool méthylique, chloroforme. L'extraction a été effectuée sur des échantillons lavés, lavés et séchés, ou pas lavés et pas séchés. On a observé que — dans certains conditions d'essais — le chloroforme vien d'être le meilleur, parce qu'il dissoudre les plus grandes quantités de matières grasses. On a accerté la perte percentuale de matières grasses, rapportée au contenu initial en gras, dans les procédés de reverdissage et écharnage (57,90%), de chaulage et dépilage (11,38%) et de déchaulage et tannage (15,60%).

Les resultats de cet étude permettront de modifier opportunement les diverses operations chimiques et mécaniques du procès de tannage, pour empêcher, jusqu'il est possible, les inconvénients lamentés pendant le travail avec les peaux Packers.

Z U S A M M E N F A S S U N G

Der an Fettstoffen hohen Gehalt der Packer's Häute ruft häufig Nachteile hervor, die sich manchmal während des Gerbblaus und auf fertigen Leder unerwünscht auswirken.

Um dessen Schwankungen bei der verschiedenen Arbeitsgänge selectiv folgen zu können, hat man eine zuverlässige Extraktionmethode erfahrungsmässig untersucht, den durchschnittlichen Gehalt an Fettsubstanzen in derartigen Ledersorten zu bestimmen.

Man hat folgenden Lösungsmittel und deren Mischungen benützt: Chloroform, Aethylalkohol, Aceton, Methylalkohol.

Die Extraktion hat man auf gewaschene, gewaschene und getrocknete, ungewaschene und ungetrocknete Häute durchgeführt. Das Chloroform ergab die günstigeren Ergebnisse, indem es unter bestimmte Versuchsverhältnisse die höchste Fettmenge auslösen konnte.

Der prozentische Fettverlust des ursprünglich in der Häute anwesenden Fettes, betrug folgende Werte: Wasserwerkstatt (Weiche und Entfleischen) = 57,90%; Haarlockerung (Schwöde und Enthaaren) = 11,38%; Entkälken und Gerbung = 15,60%.

Die Folgerungen dieser Versuchs werden gezogen und werden in der Praxis dienen, um die verschiedene chemische-mechanische Verarbeitungen bei der Gerbung zweckmässig zu ändern, so dass die unerwünschte Effekte des überschüssigen Fettes dieser Häute rechtzeitig beseitigt werden können.

B I B L I O G R A F I A

1. TANCOS J. J., RODDY W. T., O'FLAHERTY F. — Skin, Hide and Leather defects — Ed. Western Hills Publ. Co. (1959) p. 6 - 161 - 191.
2. R. W. FREY, e L. S. STUART — « Grasso renale » nelle pelli pesanti e nel cuoio — J.A.L.C.A. 28, 490 (1933).
3. L. S. STUART, F. W. FREY — Effetto dei grassi del tessuto adiposo sulla salatura delle pelli pesanti — J.A.L.C.A. 35, 414 (1940).
4. R. KOPPENHOEFER e J. H. MOORE — Studio sulle macchie di grasso del cuoio — J.A.L.C.A. 29, 598 (1934).
5. R. M. KOPPENHOEFER — Distribuzione dei lipidi nelle pelli fresche di bue — J. Biol. Chem. 116, 321 (1936).
6. E. F. MELLON, S. H. HERB, R. A. BARFORD, S. J. VIOLA, F. E. LUDDY — La composizione degli acidi grassi dei lipidi ottenuti da strati diversi di pelle fresca di bue — Atti del VII° Congresso Internazionale di Washington - Agosto 1961.

7. H. A. BOEKENOOGEN — Metodi classici e moderni per l'analisi degli oli e grassi — Riv. Ital. sost. grasse 2, 105 (1961).
8. G. D. Mc. LAUGHLIN, E. R. THEIS — Note sulla composizione della pelle animale — J.A.L.C.A. 19, 428 (1924).
9. E. SIMONCINI — L'analisi delle pelli di macello — Suppl. Boll. Uff. R. Stazione Sper. Ind. Pelli 8 - 105 (1933).
10. W. R. BOOR — Distribuzione degli acidi grassi instauri nei tessuti — J. Biol. chem. 68, 33 (1926).
11. J. H. HIGHBERGER e E. K. MOORE — Studio sulle macchie di grasso del cuoio — J.A.L.C.A. - 29, 16 - (1934).
12. R. M. LOLLAR — L'analisi dell'idrossiprolina come ausilio per il chimico conciario — J.A.L.C.A. 53, 2 (1958).
13. A.L.C.A. — Method of Sampling and Analysis (1953).